

SÉRIE A. N° 930

N° D'ORDRE :

1753

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} **NELLIE WOLFF**

Licenciée ès Sciences

1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS FURFURYLIDÉNIQUES ET FURFURYLIQUES DU CAMPHRE ET DE QUELQUES CYCLO-HEXANONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *14* juin 1923 devant la Commission d'examen

MM. HALLER..... *Président.*
COTTON..... } *Examineurs.*
BLAISE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

*Thèse
Paris
1923.*

97824

SÉRIE A. N° 930

N° D'ORDRE :

1753

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} **NELLIE WOLFF**

Licenciée ès Sciences

1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS FURFURYLIDÉNIQUES ET FURFURYLIQUES DU CAMPHRE ET DE QUELQUES CYCLO-HEXANONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *1* juin 1923 devant la Commission d'examen

MM. HALLER..... *Président.*

COTTON..... } *Examinateurs.*

BLAISE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923



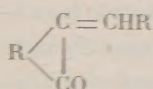
Digitized by the Internet Archive
in 2026

COMBINAISONS FURFURYLIDÉNIQUES ET FURFURYLIQUES DU CAMPHRE ET DE QUELQUES CYCLOHEXANONES

Par NELLIE WOLFF

INTRODUCTION

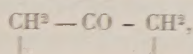
On sait que certaines molécules cycliques sont susceptibles de se condenser avec les aldéhydes aromatiques pour donner naissance à des composés non saturés de la forme :



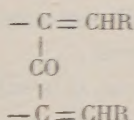
R étant un radical aromatique substitué ou non substitué.

Les premiers dérivés de cet ordre ont été préparés par M. A. Haller ⁽¹⁾ en partant du camphre.

Appliquant cette réaction non seulement à la menthone, la pulégone, l'eucarvone, etc., mais aux cyclopentanones et aux cyclohexanones qui renferment le complexe :



M. Wallach ⁽²⁾ a montré, que ces dernières cétones cycliques pouvaient aussi réagir avec deux molécules d'aldéhydes pour donner naissance à des composés ayant la constitution suivante :



⁽¹⁾ A. HALLER, *C. R.*, t. CXIII, p. 22 (1891); t. CXXVIII, p. 1270; HALLER et BAUER, t. CXLVIII, p. 1490.

⁽²⁾ WALLACH, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. XXIX, p. 1695 (1896).

Ajoutons que tous ces dérivés non saturés, soumis à l'action de l'amalgame de sodium, sont convertis en composés saturés, identiques à ceux qu'on obtient par action directe des éthers halogénés des alcools, correspondant aux aldéhydes employées, sur les molécules cycliques sodées au préalable avec l'amidure de sodium. C'est ainsi que le benzylidène camphre ⁽¹⁾ passe, par fixation de deux atomes d'hydrogène,



à l'état de benzylcamphre semblable, à celui qu'on peut préparer en faisant agir le chlorure de benzyle sur le camphre sodé.

Ce qui donne de l'intérêt à tous ces composés non saturés c'est que, lorsqu'ils dérivent de molécules actives, leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont singulièrement exaltés comparativement à ceux de leurs produits de réduction correspondants.

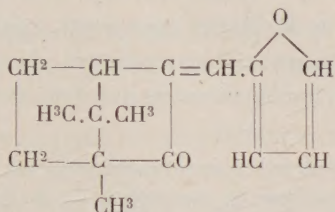
Leurs réfractions moléculaires manifestent également une augmentation de 4 à 7 unités sur les nombres calculés ⁽²⁾. On est donc en droit d'attribuer à la présence de la double liaison, située au voisinage d'un noyau benzénique, cette perturbation des propriétés optiques des molécules considérées. L'influence spectrale qu'exerce le groupe éthylénique uni au noyau benzénique a été observé depuis longtemps par Gladstone, Eykman, Brühl, Walden, etc. Peu après les publications de M. Haller sur les alcoylidène-camphres, Walden a aussi constaté une influence de la double liaison sur les pouvoirs rotatoires, mais les divergences qu'il a notées ne dépassent pas une ou deux unités.

Il était intéressant de voir, si la substitution du noyau ben-

⁽¹⁾ A. HALLER. *C. R.*, t. CXII, p. 1490 (1891); t. CXIII, pp. 22-26 (1891); A. HALLER et BOUDIN, *Ann. Chimie*, (9), t. XVII, p. 5 (1922).

⁽²⁾ A. HALLER, *C. R.*, t. CXXVIII, p. 1370 (1899); t. CXXIX, p. 1005.

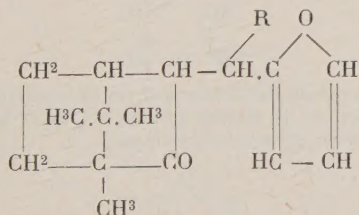
zénique par un noyau différent, donnerait des résultats analogues. Sur le conseil de M. Haller, nous avons condensé le furfurol avec le camphre sodé afin d'obtenir le furfural-camphre :



Les résultats ont justifié nos prévisions. Le furfurol se condense avec le camphre comme les aldéhydes citées plus haut pour donner le composé non saturé, et les propriétés optiques de ce dernier ont présenté des anomalies analogues à celles que présente le benzal-camphre.

Nous avons ensuite réduit le furfural-camphre par deux méthodes qui devaient nous conduire, l'une au furfuryl-camphre, l'autre au tétrahydrofurfuryl-camphre. La réduction au moyen de l'amalgame de sodium (qui dans un premier essai ne nous avait pas donné de bons résultats) ⁽¹⁾ a été reprise et nous a finalement permis de préparer le furfuryl-camphre. La réduction catalytique par la méthode de M. Brochet nous a donné le tétrahydrofurfuryl-camphre.

Nous avons également réussi à préparer des furylalcyl-camphométhanes ⁽²⁾ en condensant les dérivés organo-magnésiens avec le furfural-camphre. Les nouvelles molécules sont de la forme :



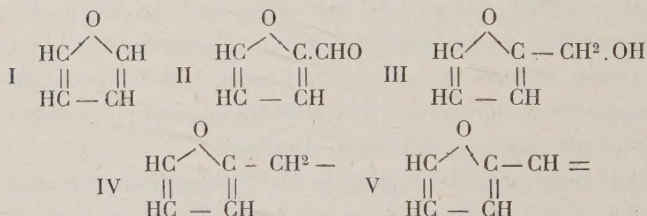
⁽¹⁾ *G. R.*, t. CLXXII, p. 1357 (1921).

⁽²⁾ Dans la littérature chimique on donne indistinctement les noms

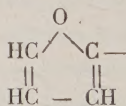
Comme nous le verrons dans l'exposé de notre travail, nous avons pu constater, que l'exaltation du pouvoir rotatoire et de l'indice de réfraction sont bien dues à la liaison éthylénique.

Sur le conseil de M. Haller également, nous avons étendu notre étude à d'autres cétones cycliques : la cyclohexanone, les α , β et γ -méthylcyclohexanones que nous avons condensées avec le furfurol.

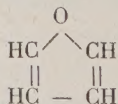
de *furfurane* et de *furane* au composé I, de *furfurol* et de *furol* à l'aldéhyde *furfurylique* II et d'alcool *furfurylique* au composé III.



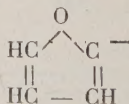
Si l'on considère maintenant les radicaux correspondant à chacune de ces molécules, celui de l'alcool IV se déduit aisément du nom de ce composé et deviendra *furfuryle*, comme celui de l'aldéhyde deviendra *furfural* ou *furfurylidène* V. La nomenclature reste muette sur l'appellation du radical



Sur le conseil de M. HALLER, nous proposons : 1^o de réserver le nom *exclusif de furane* au noyau



et d'attribuer le nom de *furfurane*, qui lui est actuellement synonyme, à l' α -méthylfurane ; 2^o de donner le nom de *furyle* (dérivé de *furane*) comme éthyle dérive d'éthane au radical :



Les résultats ont été les mêmes que ceux que nous avons obtenus avec le camphre.

Notre exposé sera donc divisé en trois parties :

I. — Préparation du furfural-camphre et de ses dérivés.

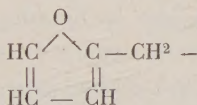
II. — Préparation des furfuralcyclohexanones et de leurs dérivés.

III. — Etude optique de ces différents composés.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne. Nous prions notre Cher Maître, M. le Professeur A. Haller, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour les facilités qu'il nous a accordées et pour ses conseils éclairés, qui nous ont permis de mener notre travail à bonne fin.

Nous tenons également à remercier Mme Ramart-Lucas, chef de travaux à la Sorbonne, de la sollicitude qu'elle n'a cessé de nous témoigner au cours de nos recherches.

et celui de furfuryle



restera ainsi logiquement le radical de l'alcool furfurylique.

Les produits de l'action des organomagnésiens sur le furfuralcamphre deviendront de la sorte des furyl-alcoyl-camphométanes par analogie avec les phényl alcoyl-campho-méthanés de M. HALLER.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU FURFURAL-CAMPBRE DROIT

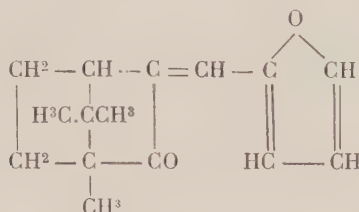
Pour effectuer la condensation du camphre avec le furfural nous nous sommes servi de la méthode employée par M. Haller pour obtenir les benzalcamphres ⁽¹⁾.

152 g. de camphre bien sec dissous dans 400 g. de benzène pur et sec sont chauffés à l'abri de l'air, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, avec 40 g. d'amidure de sodium finement pulvérisé jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniac. On laisse refroidir la solution et on y ajoute ensuite, peu à peu, 96 g. de furfural dilué dans un égal volume de benzène. Le mélange s'échauffe. On termine la réaction en maintenant le liquide quelques heures au bain-marie. Après refroidissement le contenu du ballon est versé dans un entonnoir à robinet contenant de l'eau et lavé à plusieurs reprises. Des eaux de lavage on peut précipiter de l'acide furfurique en les acidulant. On décante la solution benzénique, on la sèche sur du chlorure de calcium, on filtre et on chasse le benzène. Le résidu est ensuite fractionné sous pression réduite. On recueille d'abord du furfural et du camphre n'ayant pas réagi (environ 70 g.), puis le thermomètre monte assez rapidement vers 160° sous 11 mm. On recueille tout ce qui passe entre 160° et 200°. Cette dernière portion se prend partiellement en masse. On essore le produit et, après l'avoir soumis à une série de cristallisations, on obtient finalement des cristaux jaunâtres, fondant à 64°, très solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, moins

(1) HALLER, *Loc. cit.*; HALLER et BAUER, *G. R.*, t. CXLVIII, 1909, p. 1490.

solubles dans l'éther de pétrole. L'huile qui accompagnait les cristaux a été redistillée et a encore donné du produit fondant à 64°. Le rendement a été de 20 o/o en produit pur.

L'analyse et les propriétés de ce composé permettent de lui assigner la formule



Analyses :

	I	II	
Substance	0 g. 1510	0 g. 1083	
CO ²	0 g. 4326	0 g. 3115	
H ² O	0 g. 1046	0 g. 0790	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁶ O ²
	I	II	
C	78,13	78,39	78,26
H	7,80	8,16	7,80

Les mesures spectrométriques de ce corps ont été faites en solution toluénique. Les constantes du toluène employé étaient :

$$d_4^{23,8} = 0,8584; n_\alpha = 1,48860; n_D = 1,49304; n_\beta = 1,50385$$

Nous avons opéré sur deux solutions de concentrations différentes :

1° Constantes d'une solution de normalité $N = 0,1030$ et $d_4^{23,2} = 0,8640$;

2° Constantes d'une solution de $N = 0,2533$ et $d_4^{22,7} = 0,8734$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{23,2}$	1,49075	1,49522	1,50692	
R. M. trouvée	69,70	70,21	72,21	2,51
2° $n^{22,7}$	1,49445	1,49906	1,51108	

	α	D	β	$\beta-\alpha$
R. M. trouvée	69,53	70,26	72,36	2,83
R. M. moyenne	69,62	70,23	72,28	2,66
R. M. calculée (1)	64,74	65,12	66,00	1,26
E. M.	4,88	5,11	6,28	1,40

Le pouvoir rotatoire a été aussi déterminé en solution toluénique. Nous avons trouvé $\alpha_0 = + 19^{\circ}29'$ pour $l = 1$, $c = 5,7307$, $t = 18^{\circ}$, qui donnent $[\alpha]_D = + 339^{\circ}$.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DU FURFURAL-CAMPBRE

Notre but étant de comparer les propriétés optiques du furfural-campbre et du furfuryl-campbre nous avons réduit le furfural-campbre.

Nous avons effectué cette réduction par deux méthodes différentes, premièrement par l'action de l'amalgame de sodium en solution acide et secondement par la méthode de M. Brochet.

1^o RÉDUCTION AU MOYEN DE L'AMALGAME DE SODIUM. — Le mode opératoire dans le premier cas a été le suivant : A 5 g. de furfural-campbre dissous dans 200 cm³ d'alcool à 96^o ont été ajoutés, petit à petit, 70 g. d'amalgame de sodium à 4 o/o et de petites quantités d'acide acétique pour que la solution conserve tout le temps une réaction légèrement acide. Lorsque tout l'amalgame a réagi, nous avons étendu la liqueur avec 5 fois son volume d'eau. Nous avons repris par l'éther, séché la solution éthérée sur du sulfate de sodium anhydre et évaporé l'éther. Au bout de quelque temps

(1) Les réfractions moléculaires ont été calculées au moyen des modules d'EISENLOHR.

le résidu se prend en masse. La partie solide est essorée et recristallisée dans l'alcool. Elle forme des cristaux incolores fusibles à 65° et très solubles dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le benzène et le toluène. Ce produit constitue le furfuryl-camphre, où seule la double liaison unissant les deux noyaux est réduite.

Nous avons observé que le point de fusion de ce produit est sensiblement le même que celui du produit non réduit et que le point de fusion du mélange n'est pas abaissé. *Seules les propriétés optiques nous ont permis de différencier nettement ces deux produits.*

Analyses :

	Substance	0 g. 1973
	CO ²	0 g. 5625
	H ² O	0 g. 1454
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁰ O ²
C	77,75	77,6
H	8,25	8,6

1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1316$ et $d_4^{25,5} = 0,8648$;

2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1569$ et $d_4^{24,4} = 0,8670$.

Constantes du toluène employé : $d_4^{24,2} = 0,8604$,

$$n_{\alpha}^{24,2} = 1,48836, \quad n_D^{24,2} = 1,49271, \quad n_{\beta}^{24,2} = 1,50413.$$

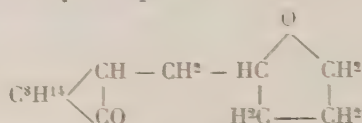
	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{25,5}$	1,48807	1,49242	1,50380	
R. M. trouvée	65,88	65,95	67,20	1,32
2° $n^{24,4}$	1,48875	1,49318	1,50451	
R. M. trouvée	65,02	65,80	66,40	1,38
R. M. moyenne	65,45	65,88	66,80	1,35
R. M. calculée	85,24	65,56	66,41	1,17
E. M.	0,21	0,32	0,29	0,18

Le pouvoir rotatoire en solution toluénique : $\alpha_D = 3^{\circ}20'$ pour $d_4^{17} = 0,8727$, $p = 3,5335$, $t = 17^{\circ}$, $l = 1$, $[\alpha]_D = 108^{\circ}6'$.

2° RÉDUCTION AU MOYEN DE L'HYDROGÈNE ET DU NICKEL. —

Pour notre seconde réduction nous nous sommes adressée à la méthode d'hydrogénation sous pression en présence de nickel réduit ⁽¹⁾.

Dans cette opération l'hydrogénation a été au delà de la transformation en furfurylcampbre et le produit obtenu est du tétrahydrofurfuryl-campbre.



Ce produit est constitué par un liquide incolore, visqueux, bouillant à 166° sous 14 mm., soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le toluène et l'éther de pétrole.

Analyses :

	I	II
Substance	0 g. 1458	0 g. 1907
CO ²	0 g. 4070	0 g. 5341
H ² O	0 g. 1290	0 g. 1684

	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ¹⁴ O ²
	I	II	
C	76,13	76,39	76,22
H	9,90	9,88	10,23

Constantes physiques :

Densité : $d_4^{23,6} = 1,0303$.

Le produit étant liquide nous l'avons employé non dilué pour les mesures optiques :

	α	D	ξ	$\xi - \alpha$
1° n_D^{24}	1,49256	1,49543	1,50809	+
R. M. trouvée	66,45	66,78	68,22	1,77
2°	1,49246	1,49518	1,50771	
R. M. trouvée	66,55	66,87	68,30	1,75

⁽¹⁾ Nous tenons à remercier bien vivement M. BELOT, préparateur à l'Ecole de Physique et Chimie, qui a eu l'obligeance d'effectuer cette réduction.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
R. M. moyenne	66,50	66,82	68,26	1,76
R. M. calculée	66,24	66,52	67,22	0,98
E. M.	0,26	0,30	1,04	0,78

Le pouvoir rotatoire en solution toluénique : $\alpha_D = + 2^{\circ}18'$ pour $c = 5,4620$, $t = 23^{\circ}$, $l = 1$, $[\alpha]_D = + 42^{\circ}7'$.

Il y a lieu de remarquer qu'en passant à l'état de furfuryl-camphre, le pouvoir rotatoire du furfurylidène-camphre subit une dépression très forte, qui s'accroît encore par l'hydrogénation du noyau furanique.

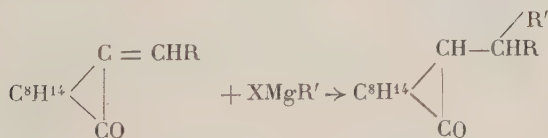
Furfurylidène camphre	$[\alpha]_D = + 339$
Furfuryl-camphre	$= + 108^{\circ}6'$
Tétrahydrofurfuryl-camphre	$= + 42^{\circ}7'$

CHAPITRE III

FURYLALCOYLCAMPHOMÉTHANES

Ces composés ont été préparés en condensant les combinaisons organo-magnésiennes avec le furfural-camphre.

On sait en effet, que si on fait agir les dérivés organo-magnésiens mixtes sur les arylidène-camphres ⁽¹⁾ on obtient les composés saturés conformément à l'équation.



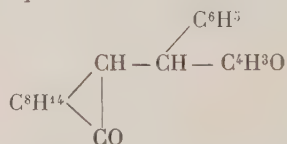
La technique que nous avons suivie est la même que celle que MM. Haller et Bauer ont employée pour la préparation des diaryl- et des arylalcoylcamphométhanes :

⁽¹⁾ A. HALLER et ED. BAUER, *C. R.*, t. CXLII (1906), pp. 971-976 ; t. CXLVI (1908), pp. 717-722.

Dans un ballon surmonté d'un bon réfrigérant, on introduit 1 molécule 1/4 de magnésium et de l'éther, puis on fait couler goutte à goutte l'halogénure. Quand le magnésium a entièrement disparu, on introduit dans le mélange le furfural-camphre (1 mol.) en solution étherée. On chauffe ensuite à l'ébullition pendant quelques heures et après refroidissement, on décompose le mélange en le versant sur une solution glacée de chlorhydrate d'ammoniaque. On lave la liqueur étherée avec de l'eau et on la sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après avoir chassé l'éther on distille le résidu sous pression réduite, s'il ne cristallise pas.

Nous avons ainsi préparé :

La phénylfurylcamphométhane,



en mettant en œuvre le bromure de phénylmagnésium. Ce produit se présente sous la forme de petits cristaux fondant à 114°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le toluène, peu solubles dans l'éther de pétrole.

Analyses :

	I		II	
Substance	0 g.	1616	0 g.	1742
CO ²	0 g.	4859	0 g.	5254
H ² O	0 g.	1158	0 g.	1228
	Trouvé p. 100		Calculé pour	
	I	II	C ²¹ H ²⁴ O ²	
C	82,00	82,02	81,76	
H	8,02	7,85	7,85	

Nous avons traité ce composé par de la potasse alcoolique à 10 o/o pendant une journée pour essayer de l'isomériser, mais nous avons régénéré entièrement le produit avec ses propriétés primitives.

RÉFRACTION MOLÉCULAIRE. — Constantes du toluène employé pour les mesures optiques : $d_4^{23,8} = 0,8584$,

$$n_{\alpha}^{23,8} = 1,48860, n_D^{23,8} = 1,49304, n_{\beta}^{23,8} = 1,50385.$$

On a opéré sur deux solutions :

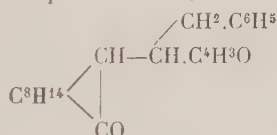
1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1627$ et $d_4^{23,9} = 0,8694$;

2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1165$ et $d_4^{24,3} = 0,8660$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{23,9}$	1,49150	1,49603	1,50715	
R. M. trouvée	89,60	90,40	91,52	1,92
2° $n^{24,3}$	1,49046	1,49489	1,50617	
R. M. trouvée	89,32	89,92	91,48	2,16
R. M. moyenne	89,46	90,16	91,50	2,04
R. M. calculée	89,15	89,69	90,97	0,82
E. M.	0,31	0,47	0,53	1,22

Le pouvoir rotatoire en solution toluénique $\alpha_D = 2^{\circ}32'$ pour $p = 4,334$, $d = 0,8723$, $t = 18^{\circ}$, $l = 1$, $[\alpha]_D = 66^{\circ}7'$.

La benzylfurylcamphométhane, -



préparée de la même manière en employant du chlorure de benzylmagnésium, constitue une huile jaune très épaisse qu'il ne nous a pas été possible de faire cristalliser. Elle bout à 222° sous 14 mm., est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'éther de pétrole.

Analyse :

	Substance	0 g. 1223
	CO ²	0 g. 3677
	H ² O	0 g. 0881
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ²² H ²⁶ O ²
C	82,00	81,93
H	8,06	8,13

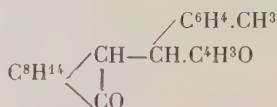
1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1640$ et $d_4^{22,8} = 0,8704$;

2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1581$ et $d_4^{21,6} = 0,8713$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{22,8}$	1,49199	1,49651	1,50790	
R. M. trouvée	93,91	94,65	96,35	2,44
2° $n^{21,6}$	1,49256	1,49694	1,50838	
R. M. trouvée	93,96	94,35	96,12	2,16
R. M. moyenne	93,94	94,50	96,23	2,29
R. M. calculée	93,74	94,31	95,64	1,90
E. M.	0,20	0,19	0,59	0,39

Le pouvoir rotatoire en solution toluénique : $\alpha_D = 3^{\circ}1'$ pour $p = 6,0697$, $d = 0,8749$, $t = 24^{\circ}$, $l = 1$. $[\alpha]_D 57^{\circ}$.

La p-tolylfurylcamphométhane,



Cet homologue supérieur de la phénylfurylcamphométhane est un isomère du dérivé précédent. Il a été préparé avec le bromure de p-tolylmagnésium et se présente sous la forme d'une huile épaisse, distillant à 234° sous 17 mm., incristalisable dans les conditions dans lesquelles nous nous sommes placée. Il est soluble, dans le benzène, l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole.

Analyse :

	Substance	0 g. 1838
	CO ²	0 g. 5518
	H ² O	0 g. 1351
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ²² H ²⁶ O ²
C	81,88	81,93
H	8,22	8,13

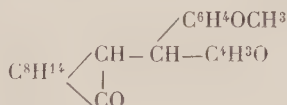
1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1855$ et $d_4^{24,7} = 0,8700$;

2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,2231$ et $d_4^{24,9} = 0,8723$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{24,7}$	1,49141	1,49584	1,50715	
R. M. trouvée	94,67	95,45	97,05	2,38
2° $n^{24,9}$	1,49209	1,49642	1,50781	
R. M. trouvée	94,97	95,56	97,36	2,39
R. M. moyenne	94,82	95,50	97,20	2,38
R. M. calculée	93,74	94,31	95,64	1,90
E. M.	1,08	1,19	1,56	0,48

Pouvoir rotatoire en solution toluénique : $\alpha_D = 2^\circ 27'$ pour $c = 4,155$, $l = 1$, $t = 24^\circ$. $[\alpha]_D = 59^\circ$.

Anisylfurylcamphométhane,



Les propriétés de ce composé, dont la production a été réalisée avec le *p*-bromoanisylmagnésium, sont analogues à celles des produits précédents. Il ne cristallise pas et distille à 255° sous 17 mm. Il est soluble dans le benzène, l'éther, etc.

Analyse :

	Substance	0 g. 2258
	CO ²	0 g. 6470
	H ² O	0 g. 1586
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ²² H ²⁶ O ³
C	78,15	78,11
H	7,86	7,69

1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1853$ et $d_4^{24,7} = 0,8725$;

2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1505$ et $d_4^{24,7} = 0,8699$.

3° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1727$ et $d_4^{24,7} = 0,8720$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{24,7}$	1,49169	1,49626	1,50766	
R. M. trouvée	96,29	97,23	99,16	2,87
2° $n^{24,7}$	1,49122	1,49556	1,50696	
R. M. trouvée	96,28	96,86	98,98	2,70
3° $n^{24,7}$	1,49156	1,49603	1,58743	
R. M. trouvée	95,69	96,30	98,32	2,63
R. M. moyenne	96,09	96,80	98,82	2,73
R. M. calculée	95,38	95,94	97,28	1,90
E. M.	0,71	0,86	1,54	0,83

Pouvoir rotatoire ou solution toluénique : $\alpha_D = + 3^{\circ}53'$,
 $c = 5,912$, $l = 1$, $t = 20^{\circ}5$. $[\alpha]_D = + 66^{\circ}$.

DEUXIÈME PARTIE

Nous avons condensé le furfurol successivement avec la cyclohexanone, l' α -méthylcyclohexanone, la β -méthylcyclohexanone active et inactive et la γ -méthylcyclohexanone. A l'exception de l' α -méthylcyclohexanone, chacune des trois autres cétones possédant le groupement $-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^2-$, est susceptible, suivant la théorie, de donner naissance à deux combinaisons, l'une résultant de la condensation d'une molécule d'aldéhyde, l'autre de deux molécules avec la cétone cyclique.

Les résultats ont été conformes à la théorie et dans chaque cas nous avons obtenu une mono- et une difurfuralcyclohexanone.

CHAPITRE PREMIER

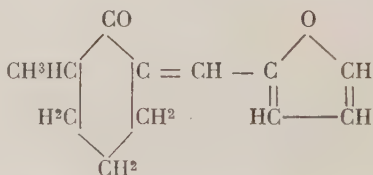
ACTION DU FURFUROL SUR L' α -MÉTHYLCYCLÔHEXANONE

Furfurylidène α -méthylcyclohexanone. — La méthode de préparation a été la même que celle que nous avons employée pour la production du furfurylidène-camphre. Nous avons seulement substitué le benzène à l'éther comme solvant.

106 g. de cétone dissous dans 500 cm³ d'éther anhydre ont été traités par 36 g. d'amidure de sodium. La réaction a été très vive et nous avons chauffé plusieurs heures au bain-marie pour la terminer. Nous avons ensuite ajouté peu à peu 88 g. de furfurol dissous dans le même volume d'éther. La température s'élève et le mélange entre en ébullition; en même temps sa couleur, de jaune clair qu'elle était, change et devient brun-roux. On chauffe encore 2 à 3 heures au bain-

marie, puis on verse peu à peu le produit de la réaction dans de l'eau. La solution éthérée est décantée, lavée avec de l'eau et séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après avoir filtré et chassé le solvant nous avons distillé le résidu sous pression réduite. Jusqu'à 160°, sous 16 mm., nous avons recueilli du furfurol et de la cétone n'ayant pas réagi et de 160° à 180° le produit cherché souillé d'huile. Enfin, de 180° à 220°, sous la même pression, une huile sirupeuse de couleur jaune.

La portion 160°-180° refroidie se prend partiellement en masse. Nous avons essoré la partie solide et distillé la partie liquide, qui contenait encore de la matière première. La fraction qui a passé de 160° à 180° sous 16 mm. a de nouveau été exposée au froid. Nous avons pu isoler de la sorte, en tout, une trentaine de grammes de furfurylidène- α -méthylcyclohexanone



Recristallisé dans l'éther de pétrole ce composé constitue de beaux cristaux, légèrement jaunâtres, fondant à 53°, et très solubles dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le benzène et le toluène.

Analyses :

	I		II
Substance	0 g. 2041		0 g. 1664
CO ²	0 g. 5667		0 g. 4589
H ² O	0 g. 1361		0 g. 1090
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ¹⁴ O ²
C	75,55	75,22	75,8
H	7,46	7,33	7,4

Les mesures spectrométriques de ce corps ont été faites, comme les précédentes, en solution toluénique avec un toluène dont les constantes étaient $d_4^{24,2} = 0,8604$, $n_\alpha^{24,2} = 1,48836$, $n_D^{24,2} = 1,49271$, $a_\beta^{24,2} = 1,50413$:

1° Constantes d'une solution de N = 0,3439 et

$$d_4^{24,3} = 0,8750 ;$$

2° Constantes d'une solution de N = 0,1755 et

$$d_4^{23,1} = 0,8689 ;$$

3° Constantes d'une solution de N = 0,1558 et

$$d_4^{24,7} = 0,8665 .$$

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{24,3}$	1,49426	1,49896	1,51157	
M. R. trouvé	58,09	58,80	61,44	3,35
2° $n^{23,1}$	1,49197	1,49642	1,50833	
M. R. trouvée	57,33	58,13	59,96	2,63
3° $n^{24,7}$	1,49113	1,49556	1,50743	
M. R. trouvée	59,49	59,94	62,22	2,73
Moyenne de :				
M. R.	58,30	58,96	61,21	2,91
M. R. calculée	53,13	53,47	54,23	1,10
E. M.	5,17	5,49	6,98	1,81

Dans la fraction distillant à 180°-220° sous 16 mm. se déposent, au bout de quelque temps, des cristaux incolores très peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole. Recristallisés dans l'alcool ils fondent à 216°.

Faute de matière, nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce composé, dont l'analyse fournit des chiffres conduisant à la formule $C^{12}H^{16}O^2$.

Analyse :

	I	II
Substance	0 g. 1854	0 g. 2033
CO ²	0 g. 5070	0 g. 5549
H ² O	0 g. 1428	0 g. 1542

	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ²
	—		—
	I	II	
C	74,58	74,44	75,00
H	8,62	8,49	8,3

Ce corps ne diffère de la furfurylidène- α -méthyl-cyclohexanone que par deux atomes d'hydrogène en plus et possède, en conséquence, la même formule brute que la furfuryl- α -méthylcyclohexanone qui, ainsi que nous le verrons dans la suite, est un liquide distillant à 146° sous 16 mm. Son point de fusion 216° nous fait supposer qu'il constitue un produit de condensation à poids moléculaire relativement élevé.

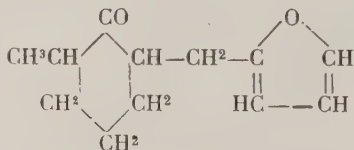
CHAPITRE II

RÉDUCTION DE LA FURFURAL- α -MÉTHYLCYCLOHEXANONE

La réduction a été effectuée de la même manière que celle du furfural-camphre.

Le résidu après l'évaporation de l'éther, ne cristallisant pas, est purifié par distillation sous pression réduite.

Le produit cherché passe à 146° sous 16 mm. Il forme un liquide jaune très soluble dans les solvants organiques. Ses propriétés optiques et les analyses viennent à l'appui de la formule :



La double liaison entre les deux noyaux a donc été réduite.

Analyses :

	I	II
Substance	0 g. 1732	0 g. 2105
CO ²	0 g. 4748	0 g. 5808
H ² O	0 g. 1300	0 g. 1579
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ¹
C	74,85	75,25
H	8,39	8,39

En raison de son état liquide les constantes optiques ont été effectuées directement sur le produit pur :

	α	D	β	$\beta-\alpha$
1 ^o $n^{26,4}$	1,49794	1,50123	1,51176	
R. M. trouvée	53,71	54,01	54,96	1,25
2 ^o $n^{24,8}$	1,49615	1,49959	1,50885	
R. M. trouvée	53,50	53,82	54,66	1,16
Moyenne R. M.	53,60	53,92	54,82	1,22
R. M. calculée	53,63	53,93	54,63	1,00
E. M.	— 0,03	— 0,01	+ 0,19	+ 0,22

$$d_4^{26,4} = 1,0478, \quad d_4^{24,8} = 1,0486.$$

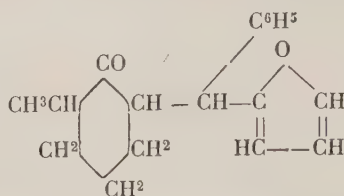
CHAPITRE III

ACTION DES COMPOSÉS ORGANOMAGNÉSIENS
SUR LA FURFURAL- α -MÉTHYLCYCLOHEXANONE

Nous avons préparé quelques α -furyl- α -méthylcyclohexanones substituées par les mêmes méthodes que celles employées pour la production des dérivés correspondants du furfural-camphre en traitant la furfurylidène- α -méthylcyclohexanone par des composés organo-magnésiens.

Nous avons ainsi obtenu :

La phénylfuryl- α -méthylcyclohexanoneméthane,



qui se présente sous la forme d'une huile jaune et épaisse, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le benzène et le toluène et bouillant à 206° sous 17 mm.

Analyses :

	I	II
Substance	0 g. 1595	0 g. 2045
CO ²	0 g. 4725	0 g. 5975
H ² O	0 g. 1068	0 g. 1379
		Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O ²
Trouvé p. 100		
	I	II
C	80,79	80,89
H	7,49	7,54

Les mesures optiques ont été faites au sein du même toluène que pour les précédents corps.

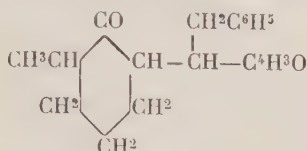
1^o Constantes d'une solution de N = 0,1320 et

$$d_4^{23,5} = 0,8687;$$

2^o Constantes d'une solution de N = 0,1328 et

$$d_4^{24,7} = 0,8677.$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
1 ^o $n^{23,5}$	1,49103	1,49547	1,50687	
R. M. trouvée	78,71	79,24	80,49	1,78
2 ^o $n^{24,7}$	1,49046	1,49480	1,50620	
R. M. trouvée	79,35	79,55	80,92	1,47
R. M. moyenne	79,03	79,39	80,70	1,67
R. M. calculée	77,54	78,04	79,19	1,65
E. M.	1,49	1,35	1,51	0,02

La benzylfuryl- α -méthylcyclohexanoneméthane,

d'aspect et de solubilité semblables à ceux du corps précédent, bout à 213° sous 14 mm. Malgré des rectifications répétées nous n'avons pu obtenir ce corps à l'état pur. Les analyses nous ont toujours donné des nombres trop forts en carbone.

Analyses :

	I	II
Substance	0 g. 1508	0 g. 2240
CO ²	0 g. 4511	0 g. 6704
H ² O	0 g. 1045	0 g. 1520
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O ²
	I	II
C	81,58	81,62
H	7,75	7,59
		80,8
		7,8

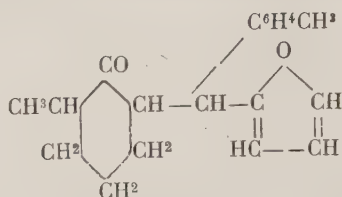
Nous publions pourtant, quoique sous réserve, les mesures optiques qui sont en accord avec celles des autres composés de cette série.

1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1591$,
 $d_4^{24,3} = 0,8696$;

2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1413$,
 $d_4^{25} = 0,8679$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{24,3}$	1,49093	1,49537	1,50677	
R. M. trouvée	83,03	83,63	85,05	2,02
2° $n^{25,4}$	1,49084	1,49547	1,50649	
R. M. trouvée	84,50	84,81	85,98	1,48
R. M. moyenne	83,76	84,22	85,51	1,75
R. M. calculée	82,13	82,66	83,86	1,73
E. M.	1,63	1,56	1,65	0,02

La p-tolylfuryl- α -méthylcyclohexanoneméthane :



Elle est une huile analogue aux deux précédentes, bout à 220^0 sous 16 mm., est insoluble dans l'eau et soluble dans la plupart des solvants organiques.

Analyses :

	I	II
Substance	0 g. 1380	0 g. 2144
CO ²	0 g. 4410	0 g. 6375
H ² O	0 g. 0975	0 g. 1489
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O ²
C	81,09	80,8
H	7,91	7,8

1^0 Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1497$,
 $d_4^{26,2} = 0,8673$;

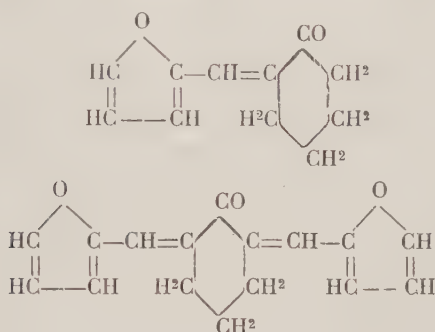
2^0 Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1245$,
 $d_4^{25,8} = 0,8661$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
$1^0 n^{26,2}$	1,48946	1,49413	1,50555	
R. M. trouvée	82,80	84,19	85,64	2,84
$2^0 n^{25,8}$	1,48932	1,49404	1,50545	
R. M. trouvée	83,12	84,86	86,39	3,27
R. M. moyenne	82,96	84,52	86,01	3,05
R. M. calculée	82,14	82,66	83,86	1,72
E M.	0,82	1,86	2,15	1,33

CHAPITRE IV

MONO ET DIFURFURALCYCLOHEXANONES

La condensation du furfurol avec la cyclohexanone, qui contient deux groupes CH^2 voisins du CO donne, comme on peut le prévoir, naissance à deux produits différents, une mono- et une difurfuralcyclohexanone :



Le mode opératoire est le même que pour la préparation de la furfural- α -méthylcyclohexanone. Nous avons fait varier les proportions de cyclohexanone, d'amidure et de furfurol afin de trouver les conditions les plus favorables à la réaction. Les meilleurs résultats ont été obtenus, lorsque nous nous sommes servis de deux molécules de furfurol et d'amidure de sodium pour une molécule de cyclohexanone. On fait tomber peu à peu la cyclohexanone sur l'amidure de sodium pulvérisé au sein de l'éther sec. La réaction est très vive et il se forme un précipité volumineux du dérivé sodé. Quand il ne se dégage plus d'ammoniac on introduit peu à peu l'aldéhyde. La réaction est également très vive, le mélange s'échauffe et la coloration, de jaune qu'elle était, devient brun foncé. On termine l'opération en chauffant pendant 3 heures au bain-marie et en agitant de temps en

temps. Les produits formés ont été isolés à la manière ordinaire.

Le résultat de la condensation de 50 g. de cyclohexanone, 40 g. d'amidure et 96 g. de furfurool, distillé sous pression réduite, a été le suivant :

1° 25 g. de produit distillant de 160° à 190° ;

2° 23 g. de produit distillant de 195° à 230°.

La première de ces fractions contient principalement de la monofurfuralcyclohexanone et la deuxième de la difurfuralcyclohexanone.

Ces deux portions refroidies se prennent partiellement en masse ; les cristaux sont essorés et purifiés par cristallisation. Le composé mono- est beaucoup plus soluble dans tous les solvants organiques que le composé difurfuralique, on peut donc les séparer facilement.

La monofurfuralcyclohexanone, purifiée par cristallisation dans l'alcool, forme des cristaux jaunâtres comme ceux du furfuralcamphre et de la furfural- α -méthylcyclohexanone. Ils sont très solubles dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le benzène et le toluène. Leur point de fusion est situé à 47°.

Analyse :

	Substance	0 g. 1678
	CO ²	0 g. 4606
	H ² O	0 g. 1205
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹¹ H ¹² O ²
C	74,86	75,0
H	6,84	6,8

1° Constantes d'une solution toluénique de N = 0,1672,
 $d_4^{25,9} = 0,8664$

2° Constantes d'une solution toluénique de N = 0,2071,
 $d_4^{26,2} = 0,8679$.

3° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1384$,
 $d_4^{26,1} = 0,8647$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{25,9}$	1,48989	1,49480	1,50705	
R. M. trouvé	52,27	54,03	57,35	5,08
2° $n^{26,2}$	1,49060	1,49566	1,50781	
R. M. trouvé	52,93	54,86	57,50	4,57
3° $n^{26,1}$	1,48951	1,49433	1,50626	
R. M. trouvé	53,37	55,18	58,00	4,63
R. M. moyenne	52,86	54,69	57,62	4,76
R. M. calculé	48,54	48,85	49,56	1,02
E. M.	4,32	5,84	8,06	3,74

La α - α' -difurfural-cyclohexanone séparée du dérivé mono-substitué a été mise à cristalliser dans le benzène, seul solvant dans lequel elle est soluble.

Elle se présente alors sous la forme d'aiguilles d'un jaune vif, fondant à 143° .

Analyse :

Substance	0 g. 1815
CO ²	0 g. 5022
H ² O	0 g. 0905
	Calculé pour
	C ¹⁶ H ¹⁴ O ³
	Trouvé p. 100
C	75,46
H	5,58
	75,6
	5,5

Nous donnons les constantes optiques sous réserve, la très faible solubilité de ce produit nous a empêché d'opérer avec des solutions assez concentrées, pour obtenir des résultats exacts.

1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,0533$,
 $d_4^{24,9} = 0,8638$.

2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,0553$,
 $d_4^{24,9} = 0,8641$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
	—	—	—	—
1° $n^{24,9}$	1,48999	1,49518	1,50762	
R. M. trouvée	79,07	86,72	96,40	17,33
2° $n^{24,9}$	1,48999	1,49518	1,58751	
R. M. trouvée	77,72	84,90	94,42	16,70
R. M. moyenne	78,39	85,81	95,41	17,02
R. M. calculée	69,48	69,98	71,10	1,62
E. M.	8,91	15,83	24,31	15,40

Nous avons également effectué la condensation du furfural et de la cyclohexanone sous l'influence du méthylate de sodium, mais nous n'avons pu obtenir par cette méthode que la difurfuralcyclohexanone. M. Wallach ⁽¹⁾, qui s'est servi d'éthylate de sodium pour la préparation des benzal- β -méthylcyclohexanones, obtient à volonté le dérivé mono- ou dibenzylidénique en partant d'une ou de deux molécules d'aldéhyde pour une molécule de cétone. M. Cornubert a préparé les combinaisons benzylidéniques de ses méthylallylcyclohexanones par le même procédé à l'aide du méthylate. Nous donnerons les détails de nos expériences en décrivant les furfural- γ -méthylcyclohexanones que nous avons d'abord préparées de cette manière.

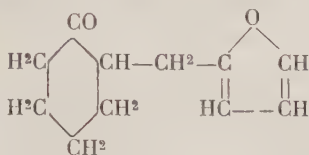
CHAPITRE V

RÉDUCTION DES MONO ET DIFURFURALCYCLOHEXANONES

Ces réductions ont été exécutées dans les mêmes conditions que celle de la furfural- α -méthylcyclohexanone. Pour la réduction de la difurfuralcyclohexanone nous nous sommes, bien entendu, servi d'une quantité double d'amalgame.

⁽¹⁾ *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, t. XXIX, p. 1596.

⁽²⁾ *Annales de Chimie* (9), t. XVI, p. 141.

La monofurfuryleyclohexanone,

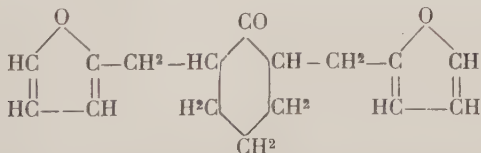
constitue un liquide légèrement jaunâtre bouillant à 136°, sous 17 mm. et très soluble dans la plupart des solvants organiques.

Analyse :

	Substance .	0 g. 1814	
	CO ²	0 g. 4984	
	H ² O	0 g. 1270	
	Trouvé p. 100	Calculé pour	C ¹⁴ H ¹⁴ O ²
C	73,87	74,2	
H	7,72	7,8	

Les constantes optiques ont été mesurés avec le produit non dilué.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{22,9}^{22,9}$	1,49896	1,50244	1,51139	
R. M. trouvée	48,74	49,03	49,67	0,93
R. M. calculée	49,03	49,32	49,97	0,94
E. M.	-0,29	-0,29	-0,30	-0,01

La difurfuryleyclohexanone,

a été obtenue en petite quantité toujours souillée de matière première. Distillée sous 20 mm. elle passe de 180° à 200° sans point d'ébullition fixe sous la forme d'une huile d'où se déposent, au bout de quelque temps, des cristaux, qui

recristallisés dans l'éther de pétrole donnent des feuilles incolores fondant à 53° et très solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Analyse :

Substance	0 g. 1100	
CO ²	0 g. 3015	
H ² O	0 g. 0648	
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁸ O ³
C	74,75	74,4
H	6,60	7,0

1° Constantes d'une solution toluénique de N = 0,1171,
 $d_4^{25} = 0,8671$.

2° Constantes d'une solution toluénique de N = 0,0719,
 $d_4^{24,9} = 0,8643$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° n^{25}	1,48893	1,49337	1,50555	
R. M. trouvée	69,77	70,37	74,89	5,12
2° $n^{24,9}$	1,48869	1,49309	1,50451	
R. M. trouvée	70,51	70,87	72,19	1,68
R. M. moyenne	70,14	70,62	73,54	3,40
R. M. calculée	70,48	70,91	71,91	1,43
E. M.	-0,34	-0,29	+1,63	+1,97

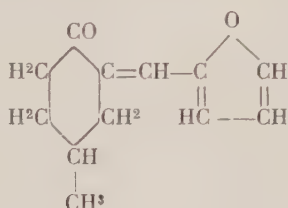
CHAPITRE VII

PRÉPARATION DES MONO- ET DIFURFURAL- γ -MÉTHYLCYCLOHEXANONES

La γ -méthylcyclohexanone doit, comme la cyclohexanone, donner deux produits de condensation avec le furfurol. Nos essais, effectués dans les mêmes conditions, ne nous ont cependant donné qu'un produit cristallisé dont le point de fusion, le point d'ébullition et l'aspect ressemblent à ceux des produits monofurfuraliques. La fraction, qui, à la distillation

sous pression réduite, passe au-dessus de 200° , consiste en une huile jaune et visqueuse, qui n'a pas cristallisé.

Nous avons opéré avec 100 g. de γ -méthylcyclohexanone, 65 g. d'amidure de sodium et 160 g. de furfurol et nous avons obtenu 47 g. d'une huile bouillant de 160° à 200° , sous 20 mm., et à peu près autant d'une fraction passant de 200° à 230° . La fraction 160° - 200° se prend partiellement en masse lorsqu'elle est exposée au froid. Essoré et recristallisé, le produit solide se présente sous la forme de cristaux jaunâtres fondant à 42° et très solubles dans les solvants organiques. Nous leur attribuons la formule



Analyses :

	I	II
Substance	0 g. 1436	0 g. 1433
CO ²	0 g. 3989	0 g. 3968
H ² O	0 g. 0945	0 g. 0950
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹³ H ¹⁴ O ²
	I	II
C	75,76	75,52
H	7,36	7,42

1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1589$,
 $d_4^{24,5} = 0,8669$.

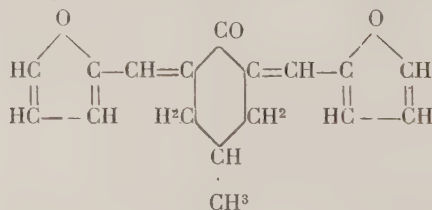
2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1582$,
 $d_4^{24,5} = 0,8668$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
$1^{\circ} n^{24,5}$	1,49046	1,49499	1,50687	
R. M. trouvée	58,56	59,21	61,72	3,16

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$20^\circ n^{24,5}$	1,49085	1,49537	1,50724	
R. M. trouvée	57,97	58,69	60,67	2,70
R. M. moyenne	58,26	58,95	61,19	2,93
R. M. calculée	53,13	53,47	54,23	1,10
E. M.	5,13	5,48	6,96	1,83

N'ayant pu obtenir la difurfural- γ -méthylcyclohexanone cristallisée, par la condensation au moyen de l'amidure de sodium, nous avons essayé le méthylate de sodium comme agent de condensation.

30 g. de méthylcyclohexanone et 50 g. de furfurool ont été introduits dans une solution de méthylate de sodium, préparée avec 12 g. de sodium et 200 cm³ d'alcool méthylique absolu. Le mélange s'échauffe et prend une teinte brun foncé. Au bout de 24 heures la solution est mêlée de cristaux. On la verse alors dans 4 fois son volume d'eau et le produit est repris par l'éther. Débarrassé du solvant par évaporation, le résidu ne tarde pas à se prendre en masse. La partie solide, qui est accompagnée d'huiles visqueuses, est essorée et étalée sur une assiette poreuse. Nous avons pu isoler 34 g. de difurfural- γ -méthylcyclohexanone :



Ce composé est soluble dans l'éther, peu soluble à froid dans l'alcool et l'éther de pétrole. Recristallisé dans l'alcool bouillant il constitue de belles aiguilles d'un jaune vif fondant à 94°.

Analyse :

Substance	0 g. 1899
CO ²	0 g. 5285
H ² O	0 g. 0973

	Trouvé p. 100	Calculé pour $C_{17}H_{16}O_3$
C	75,90	76,1
H	5,73	6,0

10 Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,900$,
 $d_4^{24,3} = 0,8670$.

20 Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,0855$,
 $d_4^{24,7} = 0,8663$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
$^{10} n^{24,3}$	1,49268	1,49765	1,51045	
R. M. trouvée	89,50	92,77	101,64	12,14
$^{20} n^{24,7}$	1,49246	1,49727	1,50989	
R. M. trouvée	90,78	93,41	101,52	10,74
R. M. moyenne	90,14	93,09	101,08	10,94
R. M. calculée	74,08	74,60	75,77	1,69
E. M.	16,06	18,49	25,31	9,25

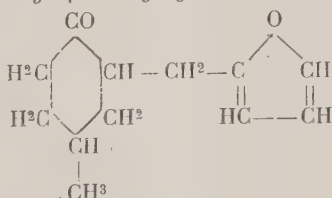
L'huile, qui accompagne les cristaux, donne, lorsqu'elle est distillée, une toute petite quantité de monofurfural- γ -méthylcyclohexanone et des matières jusqu'à présent incristallisables. Ces substances sont, sans doute, constituées par des produits de condensation de la γ -méthylcyclohexanone sur elle-même.

CHAPITRE VIII

RÉDUCTION DES MONO ET DIFURFURAL- γ -MÉTHYLCYCLOHEXANONES

Ces réductions ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles réalisées avec les composés décrits précédemment. Elles nous ont fourni :

La monofurfuryl- γ -méthylcyclohexanone,



huile jaunâtre bouillant à 148°-150° sous 20 mm., très soluble dans les solvants organiques.

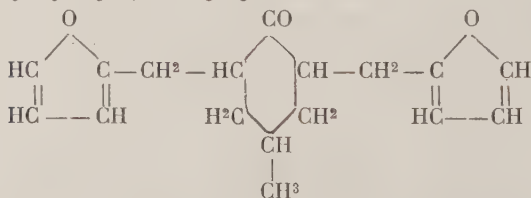
Analyse :

	Substance	0 g. 1486	
	CO ²	0 g. 4110	
	H ² O	0 g. 1075	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ²
C	75,43		75,0
H	8,10		8,3

Les constantes optiques ont été mesurées dans le produit non dilué.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
10 n ^{24,6}	1,49464	1,49812	1,50762	
R. M. trouvée	53,68	54,00	54,87	1,19
R. M. calculée	53,63	53,93	54,63	1,00
E. M.	0,05	0,07	0,24	0,19

La difurfuryl- γ -méthylcyclohexanone,



a été obtenue en petite quantité accompagnée de matière première dont elle est débarrassée par distillation. Elle passe de 180° à 200°, sous 20 mm., sous la forme d'une huile qui, au bout de quelque temps, se prend en masse. Le produit solide est essoré et recristallisé dans l'éther de pétrole. A l'état pur, il forme des aiguilles soyeuses incolores, fondant à 52° et très solubles dans les solvants organiques.

Analyse :

Substance	0 g. 0880
CO ²	0 g. 2411
H ² O	0 g. 0565

	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ O ³
C	74,72	75,0
H	7,18	7,3

1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,0408$,
 $d_4^{25,7} = 0,8615$.

2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,0454$,
 $d_4^{23,6} = 0,8638$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{25,7}$	1,48770	1,49213	1,50356	
R. M. trouvée	73,95	74,59	76,28	2,33
2° $n^{23,6}$	1,48923	1,49357	1,50501	
R. M. trouvée	75,01	75,59	77,11	2,10
R. M. moyenne	74,48	75,09	76,69	2,21
R. M. calculée	75,08	75,53	76,58	1,50
E. M.	-0,60	-0,44	+0,11	+0,71

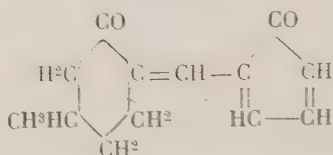
CHAPITRE IX

PRÉPARATION DES MONO- ET DIFURFURYLIDÈNE-

β -MÉTHYLCYCLOHEXANONES

Les condensations ont été effectuées en employant le méthylate de sodium dans les conditions que nous avons décrites lors de la préparation de la difurfural- γ -méthylcyclohexanone. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la γ -méthylcyclohexanone, traitée par cette méthode, ne nous donne pas de dérivé monofurfuralique.

Par contre, en présence d'une ou de deux molécules de furfural, la β -méthylcyclohexanone nous fournit à volonté la mono- ou la difurfural- β -méthylcyclohexanone comme produit principal.

Monofurfural-β méthylcyclohexanone,

Nous nous sommes servie pour la préparation de ce dérivé de 30 g. de β-méthylcyclohexanone et 25 g. de furfurol dans lesquels nous avons laissé tomber une solution de méthylate de sodium, préparée avec 6 g. de sodium, dissous dans 100 cm³ d'alcool méthylique. Après avoir abandonné le mélange pendant 20 heures, nous l'avons traité par de l'eau et de l'éther et avons séparé les deux couches au moyen d'un entonnoir à robinet. L'éther fut éliminé et le résidu distillé sous pression réduite. La partie passant de 160° à 200° (14 g.) contient le produit cherché, tandis que la fraction supérieure distillant de 200° à 230° (4 g.) est constituée par des huiles incristallisables. Exposée au froid la portion 160°-200° se prend en masse. On l'essore et on fait cristalliser dans l'éther. Les cristaux obtenus sont de couleur jaunâtre et fondent à 43°. Ils sont très solubles dans la plupart des solvants organiques.

Analyse :

	Substance	0 g. 1530	
	CO ²	0 g. 4231	
	H ² O	0 g. 0975	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ¹⁴ O ³
C	75,42		75,78
H	7,13		7,4

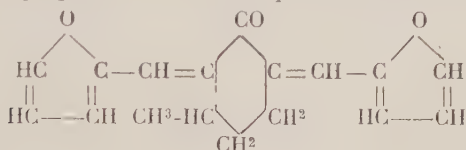
1° Constantes d'une solution toluénique de N=0,1473.
 $d_4^{24} = 0,8667$.

2° Constantes d'une solution toluénique de N=0,2528.
 $d_4^{24,4} = 0,8705$.

1° n_D^{24}	1,49084	1,49547	1,50734	
R. M. trouvée	57,83	58,89	61,30	3,47
2° $n_D^{24,4}$	1,49246	1,49698	1,50932	
R. M. trouvée	56,95	58,98	61,73	4,78
R. M. moyenne	57,30	58,93	61,51	4,21
R. M. calculée	53,13	53,47	54,23	1,10
	4,17	5,46	7,28	3,11

Difurfurylidène-β-méthylcyclohexanone.

Pour la préparation de ce composé :



nous avons employé 30 g. de β-méthylcyclohexanone et 50 g. de furfurol, mélange dans lequel nous avons introduit une solution de méthylate de sodium préparée avec 12 g. de sodium et 200 cm³ d'alcool méthylique. Au bout de 20 heures nous avons traité le produit à la manière usuelle.

Après l'évaporation de l'éther, le résidu se prend lentement en masse. La partie solide (35 g.) est essorée, étalée sur de la terre poreuse et finalement mise à cristalliser dans l'éther de pétrole. Elle forme des cristaux d'un jaune intense fondant à 68° et solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène et le toluène, peu solubles à froid dans l'éther de pétrole.

Analyses :

	I	II	
Substance	0 g. 2159	0 g. 1483	
CO ₂	0 g. 5957	0 g. 4125	
H ₂ O	0 g. 1080	0 g. 0774	
	Trouvé p. 100	Calculé pour	
	I	II	C ¹⁷ H ¹⁶ O ³
C	75,25	75,86	76,1
H	5,60	5,84	6,0

1° Constantes d'une solution toluénique de N=0,1188,
 $d_4^{24,8} = 0,8688$.

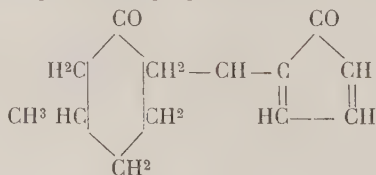
2^0 Constantes d'une solution toluénique de $N=0,0823$,
 $d_4^{24,4} = 0,8666$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$1^0 n^{24,8}$	1,49407	1,49906	1,51166	
R. M. trouvée	90,27	92,98	99,05	8,78
$2^0 n^{24,4}$	1,49246	1,49727	1,50989	
R. M. trouvée	89,68	92,32	100,64	10,96
R. M. moyenne	89,97	92,65	99,84	9,87
R. M. calculée	74,08	74,60	75,77	1,69
E. M.	15,89	18,05	24,07	8,18

CHAPITRE X

RÉDUCTION DES FURFURAL- β -MÉTHYLCYCLOHEXANONES

La réduction de la monofurfural- β -méthylcyclohexanone dans les conditions décrites précédemment donne naissance à la monofurfuryl- β -méthylcyclohexanone,



qui constitue une huile jaunâtre distillant à 142^0-143^0 sous 17 mm.

Analyse :

Substance	0 g. 2329
CO ²	0 g. 6408
H ² O	0 g. 1698

	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ²
C	75,03	75,0
H	8,16	8,3

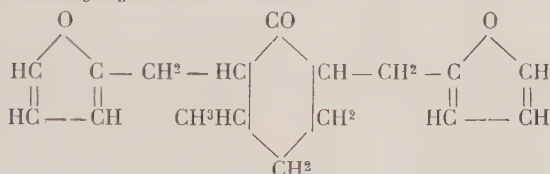
Les constantes optiques de ce corps ont été déterminées

comme pour les autres furfurylcyclohexanones sur le produit même, sans solvant :

$n_{D}^{25,1}$	1,49530	1,49897	1,50876	
R. M. trouvée	53,81	54,15	55,05	1,24
R. M. calculée	53,63	53,93	54,63	1,00
E. M.	0,18	0,22	0,42	0,24

$$d_4^{25,1} = 1,0419.$$

La difurfural- β -méthylcyclohexanone, soumise à la réduction par l'amalgame de sodium, se transforme en difurfuryl- β -méthylcyclohexanone,



liquide jaune bouillant à 196°-200° sous 16 mm.

Analyse :

Substance	0 g. 1160
CO ²	0 g. 3205
H ² O	0 g. 0705

Trouvé p. 100

Calculé pour
C¹⁷H²⁰O³

C	75,35	75,0
H	6,81	7,3

1^0 Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,0784$,
 $d_4^{23,2} = 0,8659$.

2^0 Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,1181$,
 $d_4^{23,6} = 0,8684$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
$1^0 n_{D}^{23,2}$	1,48960	1,49404	1,50554	
R. M. trouvée	75,61	76,27	78,04	2,43
$2^0 n_{D}^{23,6}$	1,48960	1,49394	1,50554	
R. M. trouvée	73,79	73,94	75,92	2,13
R. M. moyenne	74,70	75,10	76,98	2,28
R. M. calculée	75,08	75,53	76,58	1,50
E. M.	-0,38	-0,43	+0,40	+0,78

Dérivés furfurylidéniques et furfuryliques de la β -méthylcyclohexanone active.

Afin d'étudier encore l'influence qu'exerce la double liaison, unissant deux noyaux, sur le pouvoir rotatoire, nous avons préparé les produits de condensation de la β -méthylcyclohexanone active (pouvoir rotatoire $+12^{\circ}23'$) avec le furfurole et nous les avons ensuite réduits par le procédé déjà décrit. Les condensations se font dans les mêmes conditions que celles des composés correspondants inactifs.

La *furfural- β -méthylcyclohexanone active* forme des cristaux jaunâtres, qui fondent à 43° et se dissolvent facilement dans l'alcool, l'éther de pétrole, le benzène et le toluène.

<i>Analyse :</i>	Substance	0 g. 1939	
	CO ₂	0 g. 5402	
	H ₂ O	0 g. 1238	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ¹⁴ O ²
C	75,98		75,8
H	7,15		7,4

1° Constantes d'une solution toluénique de $N=0,1484$,
 $d_4^{23,1}=0,8673$.

2° Constantes d'une solution toluénique de $N=0,2665$,
 $d_4^{24,6}=0,8710$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$1^{\circ} n^{23,1}$	1,49132	1,49584	1,50743	
R. M. trouvée	58,25	58,95	60,30	2,05
$2^{\circ} n^{24,6}$	1,49251	1,49714	1,50941	
R. M. trouvée	58,21	58,96	61,48	3,27
R. M. moyenne	58,23	58,95	60,89	2,66
R. M. calculée	53,13	53,47	54,23	1,10
E. M.	5,10	5,48	6,66	1,56

Le pouvoir rotatoire a été mesuré en solution toluénique $\alpha_D=1^{\circ}30,8'$, $C=12,837$ g., $l=1$, $t=15^{\circ}$, $[\alpha]_D=-11^{\circ}47'$. Le signe du pouvoir rotatoire a donc changé.

La *difurfural- β -méthylcyclohexanone active* se présente sous la forme de cristaux jaunes fondant à 68° et très solu-

bles dans l'éther, l'alcool, le benzène, moins solubles dans l'éther de pétrole.

<i>Analyse :</i>	Substance	0 g. 1532
	CO ²	0 g. 4270
	H ² O	0 g. 0741

	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁶ O ³
C	76,02	76,1
H	5,41	6,0

1° Constantes d'une solution toluénique de N = 0,0961,
 $d_4^{24,9} = 0,8659$.

2° Constantes d'une solution toluénique de N = 0,0525,
 $d_4^{25,6} = 0,8630$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
1° $n^{24,9}$	1,49322	1,49793	1,51073	
R. M. trouvée	92,09	93,89	102,19	10,10
2° $n^{25,6}$	1,49037	1,49489	1,50724	
R. M. trouvée	92,83	93,98	104,16	11,33
R. M. moyenne	92,46	93,93	103,17	10,71
R. M. calculée	74,08	74,60	75,17	1,69
E. M.	18,38	19,33	27,40	9,02

Le pouvoir rotatoire en solution toluénique $\alpha_D = -2^0 27'$,

$p = 1,6312$, $d_4^{18^{\circ}} = 0,8700$, $t = 18^{\circ}$, $l = 1$, $[\alpha]_D = -172^0 38'$.

Hydrogénation des mono et difurfural- β -méthylcyclohexanones actives.

La monofurfuryl- β -méthylcyclohexanone active consiste en une huile jaune bouillant à 142°-143° sous 17 mm. et très soluble dans la plupart des solvants organiques.

<i>Analyse :</i>	Substance	0 g. 1591
	CO ²	0 g. 4392
	H ² O	0 g. 1155

	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ²
C	75,29	75,0
H	8,12	8,3

Les mesures ont été faites avec le liquide pur :

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n^{26,1}_D$	1,48864	1,49290	1,50069	
R. M. trouvée	53,40	53,80	54,64	1,24
R. M. calculée	53,63	53,93	54,63	1,00
E. M.	— 0,23	— 0,13	+ 0,01	+ 0,24

$$d^{26,1}_4 = 1,0370.$$

Le pouvoir rotatoire en solution toluénique : $\alpha_D = 0^\circ 27'$ pour $C = 8,6350$, $t = 18^\circ$, $l = 1$, $[\alpha]_D = -5^\circ 13'$.

La difurfuryl- β -méthylcyclohexanone active est un liquide jaune bouillant à 202° - 204° sous 16 mm. et soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, le toluène et l'éther de pétrole.

<i>Analyse :</i>	Substance	0 g. 1571
	CO ²	0 g. 4340
	H ² O	0 g. 0983
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ O ³
C	75,34	75,0
H	7,00	7,3

1° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,4071$, $d^{23,9}_4 = 0,8864$; 2° Constantes d'une solution toluénique de $N = 0,2334$, $d^{25,2}_4 = 0,8733$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
1° $n^{23,9}_D$	1,49179	1,49613	1,50743	
R. M. trouvée	73,99	74,41	75,60	1,61
2° $n^{25,2}_D$	1,48960	1,49404	1,50545	
R. M. trouvée	75,33	75,93	77,28	1,95
R. M. moyenne	74,66	75,17	76,44	1,78
R. M. calculée	75,08	75,53	76,58	1,50
E. M.	— 0,42	— 0,36	— 0,14	+ 0,28

Le pouvoir rotatoire en solution toluénique : $\alpha_D = 0^\circ 49'$ pour $p = 12,4914$, $d^{18}_4 = 0,8918$, $t = 18^\circ$, $l = 1$, $[\alpha]_D = -6^\circ 37'$.

TROISIÈME PARTIE

Dans les pages qui précèdent nous avons exposé la préparation de quelques corps et indiqué leurs réfractions moléculaires et pouvoirs rotatoires spécifiques. Pour résumer nos résultats nous donnons ici un tableau des constantes optiques. Il en ressort que les réfractions et dispersions moléculaires suivent exactement les mêmes règles que celles des composés préparés par M. Haller. La double liaison unissant deux noyaux produit de fortes exaltations, qui disparaissent lorsque les corps sont réduits. Ainsi le furfuralcamphre, la furfuralcyclohexanone et les furfural- α -, β - et γ -méthylcyclohexanones possèdent des exaltations de la réfraction moléculaire d'environ 5 unités et de la réfraction spécifique de 2 à 3 unités. Dans les composés, contenant deux noyaux furfuraliques unis aux cyclohexanones par des doubles liaisons, les exaltations spécifiques sont à peu près doublées, ce qui donne aux dispersions moléculaires des nombres singulièrement élevés, environ 10 unités. Pour la difurfuralcyclohexanone nous avons noté 15 unités, nombre dont nous ne garantissons toutefois pas l'exactitude absolue, à cause de la très petite solubilité de ce produit et sa forte coloration jaune, qui amoindrit la perceptibilité de la ligne β .

En passant des composés furfuraliques à leurs produits de réduction on retrouve les nombres prévus par la théorie.

Les furfurylcamphres et les furfurylcyclohexanones homologues montrent par contre de petites exaltations $E\Sigma_D$ 0,20-0,60.

Nom de la substance	Formule	RM _α		RM _D	
		Trouvée	Calculée	Trouvée	Calculée
Furfuralcamphre	C ¹⁵ H ¹⁸ O ² = ³	69,62	64,74	70,23	65,12
Furfurylcamphre	C ¹⁵ H ²⁰ O ² = ²	65,45	65,24	65,88	65,56
Tétrahydrofurfurylcamphre	C ¹⁵ H ²¹ O ²	66,50	66,24	66,82	66,52
Phénylfurylcamphométhane	C ²¹ H ²⁴ O ² = ⁵	89,46	89,15	90,16	89,69
Benzylfurylcamphométhane	C ²² H ²⁶ O ² = ⁵	93,94	93,74	94,50	94,31
p-Tolylfurylcamphométhane	C ²² H ²⁶ O ² = ⁵	94,82	93,74	95,50	94,31
p-Anisylfurylcamphométhane	C ²² H ²⁶ O ³ = ⁵	96,09	95,38	96,80	95,94
Furfural-α-méthylcyclohexanone	C ¹² H ¹⁴ O ² = ³	58,30	53,13	58,96	53,47
Furfuryl-α-méthylcyclohexanone	C ¹² H ¹⁶ O ² = ²	53,60	53,63	53,92	53,93
Phénylfuryl-α-méthylcyclohexanoneméthane	C ¹⁸ H ²⁰ O ² = ⁵	79,03	77,54	79,39	78,04
p-Tolylfuryl-α-méthylcyclohexanoneméthane	C ¹⁹ H ²² O ² = ⁵	82,96	82,14	84,52	82,66
Monofurfuralcyclohexanone	C ¹¹ H ¹² O ² = ³	52,86	48,54	54,69	48,85
Difurfuralcyclohexanone	C ¹⁶ H ¹⁴ O ³ = ⁶	78,39	69,48	85,81	69,98
Monofurfurylcyclohexanone	C ¹¹ H ¹⁴ O ² = ²	48,74	49,03	49,03	49,32
Difurfurylcyclohexanone	C ¹⁶ H ¹⁸ O ³ = ⁴	70,14	70,48	70,62	70,91
Monofurfural-γ-méthylcyclohexanone	C ¹² H ¹⁴ O ² = ³	58,26	53,13	58,95	53,47
Difurfural-γ-méthylcyclohexanone	C ¹⁷ H ¹⁶ O ³ = ⁶	90,14	74,08	93,09	74,60
Monofurfuryl-γ-méthylcyclohexanone	C ¹² H ¹⁶ O ² = ²	53,68	53,63	54,00	53,93
Difurfuryl-γ-méthylcyclohexanone	C ¹⁷ H ²⁰ O ³ = ⁴	74,48	75,08	75,09	75,53
Monofurfural-β-méthylcyclohexanone	C ¹² H ¹⁴ O ² = ³	57,30	53,13	58,93	53,47
Difurfural-β-méthylcyclohexanone	C ¹⁷ H ¹⁶ O ³ = ⁶	89,97	74,08	92,65	74,60
Monofurfuryl-β-méthylcyclohexanone	C ¹² H ¹⁶ O ² = ²	53,81	53,63	54,15	53,93
Difurfuryl-β-méthylcyclohexanone	C ¹⁷ H ²⁰ O ³ = ⁴	74,70	75,08	75,10	75,53
Monofurfural-β-méthylcyclohexanone active	C ¹² H ¹⁴ O ² = ³	58,23	53,13	58,95	53,47
Difurfural β-méthylcyclohexanone active	C ¹⁷ H ¹⁶ O ³ = ⁶	92,46	74,08	93,93	74,60
Monofurfuryl-β-méthylcyclohexanone active	C ¹² H ¹⁶ O ² = ²	53,40	53,63	53,80	53,93
Difurfuryl-β-méthylcyclohexanone active	C ¹⁷ H ²⁰ O ³ = ⁴	74,66	75,08	75,17	75,53

Calculée	EM			ES			$\beta - \alpha$		EM ($\beta - \alpha$)
	α	D	β	α	D	β	Trouvé	Calculé	
,00	4,88	5,11	6,28	2,12	2,22	2,73	2,66	1,26	1,40
,41	0,21	0,32	0,39	0,09	0,14	0,17	1,35	1,17	0,18
,22	0,26	0,30	1,04	0,11	0,13	0,44	1,76	0,98	0,78
,97	0,31	0,47	0,53	0,10	0,15	0,18	2,04	1,82	0,22
,64	0,20	0,19	0,59	0,06	0,06	0,18	2,29	1,89	0,40
,64	1,08	1,14	1,56	0,33	0,37	0,48	2,38	1,89	0,48
,28	0,71	0,86	1,54	0,21	0,25	0,46	2,74	1,90	0,83
,23	5,17	5,49	6,98	2,72	2,89	3,67	2,90	1,10	1,80
,63	- 0,03	- 0,01	- 0,19	- 0,01	+ 0,00	+ 0,09	1,22	1,00	+ 0,22
,19	1,49	1,35	1,51	0,56	0,50	0,56	1,67	1,65	+ 0,02
,86	0,82	1,86	2,15	0,29	0,66	0,76	3,05	1,72	1,33
,56	4,32	5,84	8,06	2,43	3,28	4,53	4,76	1,02	3,74
,16	8,91	15,83	24,31	3,70	6,23	9,57	17,02	1,62	15,40
,97	- 0,29	- 0,29	- 0,30	- 0,16	- 0,16	- 0,16	0,93	0,94	- 0,01
,91	- 0,34	- 0,29	+ 1,63	- 0,13	- 0,11	+ 0,64	3,40	1,43	1,97
,23	5,13	5,48	6,96	2,70	2,88	3,66	2,93	1,10	1,83
,77	16,06	18,49	25,29	5,95	6,89	9,43	10,94	1,69	9,25
,63	0,05	0,07	0,24	0,02	0,03	0,12	1,19	1,00	0,19
,58	- 0,60	- 0,44	+ 0,11	- 0,23	- 0,17	+ 0,04	2,21	1,50	0,71
,23	4,17	5,46	7,28	2,19	2,88	3,83	4,21	1,10	3,11
,77	15,89	18,05	24,07	5,93	6,73	8,98	9,87	1,69	8,18
,63	0,18	0,22	0,42	0,09	0,11	0,21	1,24	1,00	0,24
,58	- 0,38	- 0,43	+ 0,40	- 0,14	- 0,15	+ 0,14	2,28	1,50	+ 0,78
,23	5,10	5,48	6,66	2,70	2,88	3,50	2,66	1,10	1,56
,77	18,38	19,33	27,40	6,85	7,21	10,22	10,71	1,69	9,02
,63	- 0,23	- 0,13	+ 0,01	- 0,11	- 0,06	+ 0,00	1,24	1,00	0,24
,58	- 0,42	- 0,36	- 0,14	- 0,15	- 0,13	+ 0,00	1,78	1,50	+ 0,28

Les pouvoirs rotatoires, que nous avons observés avec les corps actifs se trouvent dans le tableau ci-dessous :

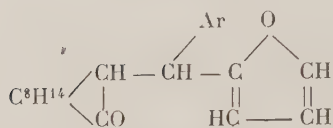
Furfuralcamphre	$[\alpha]_D + 339^0 \text{ à } 18^0$
Furfurylcamphre	» $+ 108^0 \text{ à } 18^0$
Tétrahydrofurfurylcamphrè	» $+ 42^0 \text{ à } 20^0$
Phénylfurylcamphométhane	» $+ 66^0 \text{ à } 20^0$
Benzylfurylcamphométhane	» $+ 57^0 \text{ à } 18^0$
Tolylfurylcamphométhane	» $+ 59^0 \text{ à } 24^0$
Anysilfurylcamphométhane	» $+ 66^0 \text{ à } 24^0$
Furfural- β -méthylcyclohexanoneméthane	n' — $12^0 \text{ à } 15^0$
Furfuryl- β -méthylcyclohexanone	» — $5^0 \text{ à } 18^0$
Difurfural- β -méthylcyclohexanone	» — $172^0 \text{ à } 18^0$
Difurfuryl- β -méthylcyclohexanone	» — $7^0 \text{ à } 18^0$

Comme nous le voyons les pouvoirs rotatoires du furfuralcamphre et de ses dérivés sont analogues à ceux de la série des benzalcampbres décrits par M. Haller. L'activité optique du furfuralcamphre montre une forte exaltation, qui diminue beaucoup chez le furfurylcamphre et encore davantage dans le tétrahydrofurfurylcamphre dont $[\alpha]_D = + 42^0$ est égal à celui du camphre. Les homologues du furfurylcamphre, les phényl, benzyl, *p*-tolyl et anisylfurylcamphométhanes possèdent des pouvoirs rotatoires un peu plus élevés que le camphre.

Dans les furfural- et furfuryl- β -méthylcyclohexanones nous avons constaté une inversion du signe du pouvoir rotatoire, qui a probablement eu lieu par l'action isomérisante de la soude alcoolique. Un renversement semblable a été observé pour la menthone ⁽¹⁾.

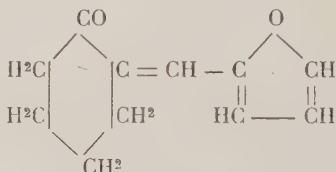
En partant d'une β -méthylcyclohexanone à $[\alpha]_D = + 12^0$, nous avons obtenu une furfural- β méthylcyclohexanone à $[\alpha]_D = - 12^0$ une furfuryl- β -méthylcyclohexanone $[\alpha]_D = - 5^0$, une difurfural- β -méthylcyclohexanone $[\alpha]_D = - 172^0$ et une difurfuryl- β -méthylcyclohexanone $[\alpha]_D = - 7^0$. L'activité

⁽¹⁾ BECKMANN, *Ann. der Chem.*, t. CCL, p. 342; MARTINE, *Ann. de Chimie et de Physique* (8), t. III, p. 65.

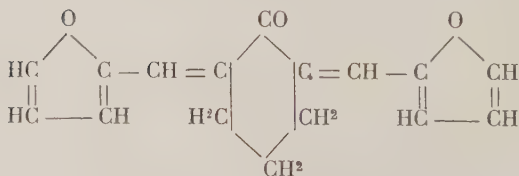


Par analogie avec les phénylalcylcamphres de M. A. Haller, nous proposons pour ces composés le nom de furylarylcamphométhanes (voir page 3).

DANS LA DEUXIÈME PARTIE nous parlons de la condensation du furfurol avec la cyclohexanone et les α -, β - et γ -méthylcyclohexanones et de la préparation de quelques-uns de leurs dérivés. La cyclohexanone et les β - et γ -méthylcyclohexanones, qui contiennent le groupe $-\text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2 -$ forment chacune deux produits différents avec le furfurol.



La monofurfuralcyclohexanone

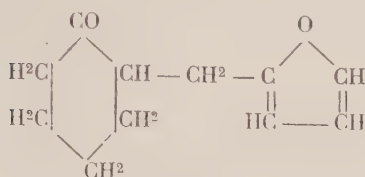


La difurfuralcyclohexanone.

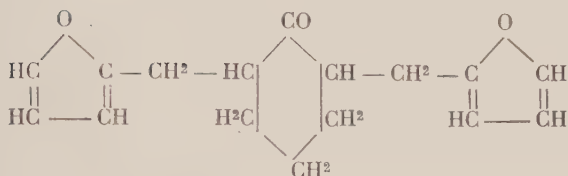
L' α -méthylcyclohexanone, dont un des groupes voisins du CO est substitué ne donne qu'une furfural- α -méthylcyclohexanone.

Les condensations ont été effectuées au moyen de l'amidure de sodium et du méthylate de sodium.

Par hydrogénation de nos produits au moyen de l'amalgame de sodium nous avons obtenu des furfurylcyclohexanones et furfuryl- α -, β - et γ -méthylcyclohexanones

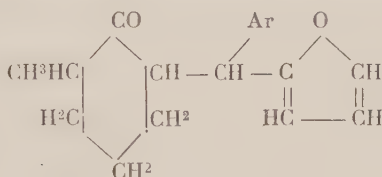


La furfurylcyclohexanone.



La difurfurylcyclohexanone.

En traitant par des dérivés organo-magnésiens nous avons préparé quelques furylaryl- α -méthylcyclohexanoneméthanés :



DANS LA TROISIÈME PARTIE nous avons étudié les propriétés optiques de nos produits et nous avons vu, que les composés contenant une double liaison entre les deux noyaux, montrent de très fortes exaltations de la réfraction et de la dispersion moléculaires et que ces exaltations disparaissent, lorsque les produits sont réduits.

Le pouvoir rotatoire du furfuralcamphre est aussi très élevé et diminue beaucoup dans les furfuryl- et tétrahydrofurfurylcamphres. Dans les furfural- et furfuryl- β -méthylcyclohexanones nous avons constaté une inversion du signe du pouvoir rotatoire, mais là aussi l'activité optique diminue, quand on passe du produit non saturé au composé saturé.

Au cours de ce travail nous avons préparé les composés suivants qui n'étaient pas encore connus :

1. Furfuralcamphre.
 2. Furfurylcamphre.
 3. Tétrahydrofurfurylcamphre.
 4. Phénylfurylcamphométhane.
 5. Benzylfurylcamphométhane.
 6. *p*-Tolylfurylcamphométhane.
 7. Anisylfurylcamphométhane.
 8. Furfural- α -méthylcyclohexanone.
 9. Furfuryl- α -méthylcyclohexanone.
 10. Phénylfuryl- α -méthylcyclohexanoneméthane.
 11. Benzylfuryl- α -méthylcyclohexanoneméthane.
 12. *p*-Tolylfuryl- α -méthylcyclohexanoneméthane.
 13. Monofurfuralcyclohexanone.
 14. Difurfuralcyclohexanone.
 15. Monofurfurylcyclohexanone.
 16. Difurfurylcyclohexanone.
 17. Monofurfural- γ -méthylcyclohexanone.
 18. Difurfural- γ -méthylcyclohexanone.
 19. Monofurfuryl- γ -méthylcyclohexanone.
 20. Difurfuryl- γ -méthylcyclohexanone.
 21. Monofurfural- β -méthylcyclohexanone inactive.
 22. Monofurfural- β -méthylcyclohexanone active.
 23. Difurfural- β -méthylcyclohexanone inactive.
 24. Difurfural- β -méthylcyclohexanone active.
 25. Monofurfuryl- β -méthylcyclohexanone inactive.
 26. Monofurfuryl- β -méthylcyclohexanone active.
 27. Difurfuryl- β -méthylcyclohexanone inactive.
 28. Difurfuryl- β -méthylcyclohexanone active.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure des réfractions moléculaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 avril 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

